

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

THIS PAGE BLANK (USPTO)

TITANIUM DIOXIDE COATING FILM FORMING COMPOSITION FOR PHOTOCATALYST AND ITS PRODUCTION

Patent Number: JP8164334

Publication date: 1996-06-25

Inventor(s): KUMAI HIROSHI; KUDO HIDEJIRO; TOMONARI MASANORI; ZEDO TAKESHI

Applicant(s):: COLCOAT KK; ISHIHARA SANGYO KAISHA LTD

Requested Patent: □ JP8164334

Application Number: JP19940332195 19941213

Priority Number(s):

IPC Classification: B01J21/06 ; B01J35/02 ; C01G23/04 ; C09D1/00 ; C09D183/00

EC Classification:

Equivalents:

Abstract

PURPOSE: To obtain the composition from which a titanium dioxide coating film can firmly be formed by using titanium dioxide having a specified average particle size, a hydrolyzate of a hydrolyzable silicon compound represented by a specific formula and a solvent as the components of the composition and adjusting the weight ratio of titanium to silicon and the total solid content of the composition to specified values respectively.

CONSTITUTION: This composition consists of powdery titanium dioxide having a 0.001 to 0.5 μ m average particle size, a hydrolyzate of a hydrolyzable silicon compound represented by the formula (wherein: (n) is 0 or a whole number of 1 to 8; X is a halogen atom or alkoxy group having 1 to 8 carbon atoms, which atoms or groups are the same or different) and a solvent. In the composition, the weight ratio of titanium to silicon is (30 to 96):(70 to 4) expressed in terms of TiO₂ and SiO₂ respectively (the total is 100) and the total solid content is <=30wt.%. By using this composition, the fine-powdery titanium dioxide that has a catalytic function capable of oxidizing or reducing organic matter through irradiating it in the presence of the titanium dioxide with light can firmly be stuck to the surface of a substrate so as to cover the surface of the substrate with it.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-164334

(43) 公開日 平成8年(1996)6月25日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 01 J 21/06				
	35/02	J		
C 01 G 23/04		Z		
C 09 D 1/00	P C J			
183/00	P M S			

審査請求 未請求 請求項の数 6 FD (全 10 頁)

(21) 出願番号	特願平6-332195	(71) 出願人	591054303 コルコート株式会社 東京都大田区大森西3丁目28番6号
(22) 出願日	平成6年(1994)12月13日	(71) 出願人	000000354 石原産業株式会社 大阪府大阪市西区江戸堀一丁目3番15号
		(72) 発明者	熊井 浩 東京都大田区大森西三丁目28番6号 コルコート株式会社内
		(72) 発明者	工藤 秀二郎 東京都大田区大森西三丁目28番6号 コルコート株式会社内
		(74) 代理人	弁理士 吉沢 敏夫
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光触媒用酸化チタン塗膜形成性組成物及びその製法

(57) 【要約】

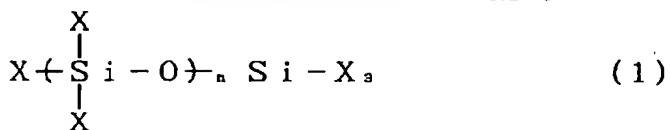
【目的】 光の照射によって有機物の酸化還元をする触媒機能を有する二酸化チタン微粉末を、基材表面に強固に被覆接着することが出来る塗膜形成性組成物の提供。

【構成】 0.001~0.5 μm の平均粒径を持つチタン、加水分解性珪素化合物の加水分解物及び溶媒からなり、チタン及び珪素の重量比が各々 TiO₂ および SiO₂ への換算値で 3.0~9.6 : 7.0~4 (合計 1.0) であり、全組成物中の固体分濃度が 3.0 重量% 以下である光触媒用酸化チタン塗膜形成性組成物。溶媒は実質的に水及びアルコールであり、この組成物を基材表面に塗布して 0.1~3 μm の膜厚の被覆を形成すると光触媒活性を持つ基材、部材が出来る。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 0.001~0.5 μmの平均粒径を持つ*



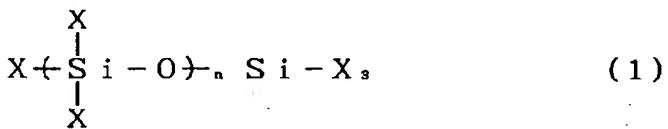
〔ただし $n = 0$ 又は $1 \sim 8$ の整数、 $X = \text{ハロゲン}$ 、 $C_1 \sim s$
のアルコキシ基で同一又は異っていてもよい。〕

で表わされる加水分解性珪素化合物の加水分解物及び溶媒からなり、チタン及び珪素の重量比が各々 T_iO_2 および S_iO_2 への換算値で $30 \sim 96 : 70 \sim 4$ (合計 100) であり、全組成物中の固形分濃度が 30 重量% 以下であることを特徴とする光触媒用酸化チタン塗膜形成性組成物。

【請求項2】 溶媒が実質的に水であり、加水分解性珪素化合物が一般式 $S_i(O_{n-1}(OR)_{2n+2})$ (ただし n は 2~6, R は $C_1 \sim 4$ のアルキル基) で表わされる低級アルキルシリケート縮合物であり、pHが 0.5~4 である請求項1の塗膜形成性組成物。

【請求項3】 溶媒が実質的に炭素数 1~4 のアルコールであり、加水分解性珪素化合物が一般式 $S_i(O_{n-1}(OR)_{2n+2})$ (ただし n は 2~6, R は $C_1 \sim 4$ のアルキル基) で表わされるアルキルシリケート縮合物であり、これを更に加水分解率が 50~1500% になるよう加水分解したものである請求項1の塗膜形成性組成物。

【請求項4】 0.001~0.5 μmの平均粒径を持つチタン酸化物を 4~50 重量% 分散含有し pH が 4 以※30



〔ただし $n = 0$ 又は $1 \sim 8$ の整数、 $X = \text{ハロゲン}$ 、 $C_1 \sim s$
のアルコキシ基で同一又は異っていてもよい。〕

で表わされる加水分解性珪素化合物の加水分解物及び溶媒からなり、チタン及び珪素の重量比が各々 T_iO_2 および S_iO_2 への換算値で $30 \sim 96 : 70 \sim 4$ (合計 100) であり、全組成物中の固形分濃度が 30 重量% 以下である酸化チタン及び珪素酸化物含有組成物を塗布、乾燥して、厚さ $0.1 \sim 3 \mu m$ の酸化チタン及び酸化珪素からなる塗膜を表面に形成した光触媒機能を有する基材。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、光酸化触媒として使用される酸化チタン含有塗膜を形成できる組成物および該

*チタン酸化物、下記一般式 (1)

【化1】

2

※下の酸性水性分散液を 10~50°C に維持し、これに低級アルキルシリケートもしくはその低級オリゴマーを攪拌下に加えて 1 時間以上反応させ、チタン及び珪素の重量比が各々 T_iO_2 および S_iO_2 への換算値で $30 \sim 96 : 70 \sim 4$ (合計 100) であり、組成物中の総固形分濃度が 30 重量% 以下である光触媒用酸化チタン塗膜形成性組成物の製法。

【請求項5】 0.001~0.5 μmの平均粒径を持つチタン酸化物を 4~50 重量% 分散含有する水性分散液と、低級アルキルシリケートもしくは四塩化珪素をアルコール中で 50~1500% 加水分解させて得たアルコール性シリカゾルを加えて 10~50°C で混合し、チタン及び珪素の重量比が各々 T_iO_2 および S_iO_2 への換算値で $30 \sim 96 : 70 \sim 4$ (合計 100) であり、組成物中の総固形分濃度が 30 重量% 以下である光触媒用酸化チタン塗膜形成性組成物の製法。

【請求項6】 0.001~0.5 μmの平均粒径を持つチタン酸化物、下記一般式 (1)

【化2】

20

組成物の製法に関し、これをガラス、金属、セメント、壁紙、石膏ボード、石材、セラミックスもしくはプラスチック等の表面に適用した基材に関する。

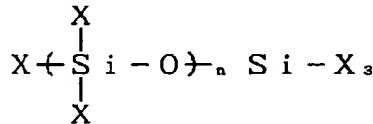
【0002】

【従来の技術】 酸化チタンは、それ自体が光半導体であり、そのバンドギャップ以上のエネルギーを持つ光例えば紫外線で照射されると伝導帯には電子が集積し、価電子帯には正孔(ホール)が生じる。この集積電子及び正孔によって生じる電子移動に基づく酸化還元作用により大気中の有機物を分解し、殺菌効果を示すという光触媒活性が知られており、この活性作用を工業的に利用する試みが種々行われている。

3

【0003】光触媒活性の高い二酸化チタン層を基材の表面に形成させる事はなかなか困難である。従来行われている方法は一つには純チタン板状体の表面を空気酸化または陽極酸化して酸化チタン膜を形成するものであるが、酸化方法が難しい割に良好な機能が得られにくい。別の方針として基材表面に酸化チタンをCVD法で蒸着させたり、プラズマ溶射を行う方法(特開平6-210170号公報)も知られているがいずれも高価であり、基材の種類によって適用する事が出来ない。また、二酸化チタン粉末をバインダーと呼ばれる接着剤を介して基材に付着させる試みもなされたが二酸化チタンの光触媒作用によりバインダーが酸化分解され、数ヶ月の後には基材から脱落してしまい工業用途の使用に耐える事が出来ない。

【0004】近年になってチタンのアルコキシドからソルゲル法によってガラス管表面に二酸化チタン薄膜を形成させる方法が発表されている。この方法はアルコキシドのアルコール溶液にある種の有機ポリマーを添加した*



(1)

{ただし $n = 0$ 又は $1 \sim 8$ の整数、 $X = ハロゲン$ 、 $C_1 \sim 8$
のアルコキシ基で同一又は異っていてもよい。}

【0008】で表わされる加水分解性珪素化合物の加水分解物及び溶媒からなり、チタン及び珪素の重量比が各々 TiO_2 および SiO_2 への換算値で $3.0 \sim 9.6 : 7.0 \sim 4$ (合計 10.0) であり、全組成物中の固形分濃度が 30 重量%以下であることを特徴とする光触媒用酸化チタン塗膜成形性組成物及びその製法にある。更に本発明は、前記組成物を塗布、乾燥することによって個体基材表面に $0.1 \sim 3 \mu m$ の厚さの酸化チタン及び酸化珪素からなる複合被膜を形成した光触媒活性を持つ基材もしくは部材にある。

【0009】以下、本発明について詳しく説明する。本発明に用いられる酸化チタンとは、特定エネルギーを持つ光の照射で有機物の酸化還元に対して触媒作用を示すものであり、純粹な酸化チタンの他、含水酸化チタン、水和酸化チタン、メタチタン酸、オルトチタン酸、水酸化チタンと呼ばれているものを含む。二酸化チタンまたはこれより低次酸化状態にあるものが特に好ましく用いられる。二酸化チタンの結晶型はアナターゼ型、ルチル型、フルッカイト型のいずれでもよくまたこれらの混合体でも良い。

【0010】これらの二酸化チタンは微粉末状であり、その粒径は光触媒活性の強さから見て $0.001 \sim 0.05 \mu m$ 程度の微細なものが好ましいが、これより大きい $0.5 \mu m$ 程度までの粒径のものが使用できる。この

30

40

50

4

*溶液を基材に塗布し、加熱処理によって有機ポリマーを熱分解除去し、且つ酸化チタンの結晶化を行うというもので、出発原料が高価なものであることと、高温での加熱処理が必須となっていることが問題点として残る。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】酸化チタンの光触媒作用を利用して大気汚染や廃水の浄化を行う試みが種々なされているがいずれも問題点を抱えており、いまだに決定的な方法は見いだされていないのが現状である。本発明は、経済的に、各種用途に広く適用可能な光触媒用酸化チタン塗膜成形性組成物を提供しようとするものである。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明は、 $0.001 \sim 0.5 \mu m$ の平均粒径を持つチタン酸化物、下記一般式(1)

【0007】

【化3】

微粉末は乾燥状態の粉末として用いても良いが、後述の加水分解性珪素化合物から誘導されるシリカバインダーと均一分散するために予め分散体としておく事が望ましい。本発明の組成物中において二酸化チタンが良好に分散されているか否かは塗膜を形成したときの光触媒機能に大きく影響してくる。

【0011】酸化チタンは種々の公知の方法で製造される。例えば1. 硫酸チタニル、塩化チタン、有機チタン化合物などのチタン化合物を必要に応じて核形成種の存在下に加水分解する方法、2. 硫酸チタニル、塩化チタン、有機チタン化合物などのチタン化合物に、必要に応じて核形成種の存在下にアルカリを添加し、中和する方法、3. 塩化チタン、有機チタン化合物などを気相酸化する方法、4. 上記1、2の方法で得られた酸化チタンを焼成する方法などが挙げられる。特に、前記1、2の方法で得られた酸化チタンは光触媒機能が高いため好ましい。光触媒機能を更に向上させるために酸化チタン表面に白金、金、銀、銅、パラジウム、ロジウム、ルテニウムなどの金属、酸化ルテニウム、酸化ニッケル等の金属酸化物を被覆しても良い。

【0012】これらの酸化チタンは水などの溶媒に高度に分散させて使用される。超微粒子となっている酸化チタンを二次凝集させずに水などの溶媒と均一分散させて置くためには、酸性またはアルカリ性として保存して置

くことが好ましい。酸性下に置くときはpH 0.5~4、特に1~3.5とするのが好ましい。分散媒体としては水の他、水とアルコールの混合物を用いても良い。

【0013】本発明で用いられる前記一般式(1)で表わされる加水分解性珪素化合物としては、アルキルシリケート、ハロゲン化珪素及びこれらの部分加水分解物である。アルキルシリケートとしてはメチル、エチル、イソプロピルシリケートなどが用いられる。これらのシリケートはいずれも单量体もしくは部分加水分解によって生成するオリゴマーの形で用いられ、オリゴマーとしては一般式 $S_i \cdot O_{n-1} (OR)_{2n+2}$ (ただし n は2~6, RはC1~4のアルキル基) で表わされるアルキルシリケート縮合物が特に好ましい。これらオリゴマーは混合物でも用いられる。

【0014】部分加水分解するときの触媒としては酸、アルカリのいずれもが使用できる。酸化チタン分散体が酸性のときは酸で加水分解したアルキルシリケートが好ましい。加水分解液の分散溶媒は水または炭素数が1~4のアルコールが用いられる。酢酸エチルなどのエスチル類は、組成物液を不安定にするので好ましくない。本発明において用いられる珪素化合物及びその部分加水分解物は、酸化チタンを結合させる目的で用いられるものであるので以下においてシリカバインダーと呼ぶ。

【0015】酸化チタンとシリカバインダーとの混合は、適宜に出来るが、一例を示すと酸性下にある所定量の二酸化チタン水性分散液を10~50℃の液温に保持し、これに秤量したアルキルシリケートもしくは部分加水分解物を一定時間かけて滴下添加する。滴下終了後、1~5時間攪拌下に反応させて組成物液を調製する。アルキルシリケートもしくは部分加水分解物添加の際にこれの加水分解触媒を同時に加えても良いし、二酸化チタン分散液中に存在する酸分を利用して加水分解を進めても良い。分散媒体としてアルコール系の媒体を用いる場合は、二酸化チタンの水/アルコール混合媒体分散液と、アルコール媒体中でアルキルシリケートもしくは部分加水分解物を50~1500%加水分解した液とを攪拌下に混合して本組成物を得ることもできる。

【0016】本明細書において加水分解率とは、アルキルシリケート1モルに対し水2モルの割合で使用した場合を加水分解率100%として水の使用量によって算出したものである。一般式 $S_i \cdot O_{n-1} (OR)_{2n+2}$ の形の部分加水分解物を用いた場合は、この縮合体1モルに対し水 $n+1$ モルの割合で使用した場合を加水分解率100%として算出した。

【0.0.1-7】本発明の組成物中のチタンとシリカとの割合は、各々二酸化チタンと二酸化珪素に換算した重量比 (TiO_2 / SiO_2) で96/4~30/70とすることが必要である。シリカの割合が70%を超えると酸化チタンの光触媒機能が小さくなってしまい、実用性が乏しくなる。これは酸化チタン粒子表面を覆うシリカの

割合が大きくなり、酸化チタンと酸化分解されるべき物質との接触を妨害することになるからと思われる。一方、シリカの混合割合が4%以下であると基材及び酸化チタン同士の接着強度が充分でなく指触や振動で容易に脱落してしまい、塗膜として工業的に使用しにくいものになる。シリカの好ましい割合は10~50%である。

【0018】本発明の組成物中の固形分濃度は重量で30%以下である。ここで固形分とは全組成物中における酸化チタンとシリカの合計量を言い、酸化チタンは二酸化チタンに、シリカは組成物中のアルキルシリケートもしくはそのオリゴマー中の珪素(Si)分を SiO_2 に換算した値を用いている。その他の成分は水分及び/または有機溶媒が主体であり、組成物を基材面上へ塗布後、乾燥により実質的に除去されるべきものである。好ましい固形分濃度は5~20%であり、5%以下になると基材との接着性は強固になるが塗膜の厚さ、つまり二酸化チタン量が不十分で光触媒機能を充分発揮できる塗膜を形成できない。二層塗り、三層塗りで塗膜厚さを厚くする事は可能であるが、通常は固形分濃度をわざわざ低くして手間の掛かる二層塗りをするメリットは出てこない。しかし、光触媒機能を犠牲にしても強固な薄い塗膜を必要とする場合など特殊な用途には用いることができる。

【0019】一方、固形分濃度が30%を超えると組成物中の固形物の分散性が悪くなり、組成物の保存安定性が著しく低下し、僅かな日数でゲル化が生じ易くなる。また、このような高濃度になると成膜性も悪く、形成された被膜の基材との接着性が大きく低下し、指で擦ると剥離してしまうようになるので好ましくない。

【0020】本発明組成物には少量のチタンアルコキシド、四塩化チタンを加えても良い。又チタン、或いはシランカップリング剤などを加えても良い。更に、組成物の安定性確保及び濡れ特性を改善するために各種界面活性剤を加えても良い。また、アルコキシ基を2個以上含むアルキシランもしくはハイドロシランを少量添加しても良いがこれらチタン、シランの化合物は固形分算出の際のシリカ換算に加えるものとする。

【0021】本発明組成物は、基材表面に塗布され、乾燥、場合によって低温焼成されて塗膜化される。塗布方法は塗布すべき基材の形状によってスピニコーティング、スプレーコーティング、バーコート、ディップ法などが適宜に使用される。塗膜の厚さは0.1~3μm、特に0.3~2μmが適当である。二酸化チタンの光触媒活性は、表面に露光し酸化分解されるべき化合物と接触可能な二酸化チタンの量に関係するので本来は塗膜の厚さは関係ないが、現実には塗膜厚さに不均一があり、又粒子の分散は必ずしも理想とする均一性が得られず、余り薄くすると塗膜表面上の二酸化チタン量が少なく光触媒活性が充分でないので前記程度の厚さにすることが好ましい。このような厚さであると塗膜を透明にすること

7

とも可能であり、基材の持つ種々の構成、デザインを損なうことなく、その表面に光活性を持つ被膜を形成することが出来る。

【0022】本発明の塗膜成形性組成物を塗布する基材としては、ガラス、金属、セメントコンクリート、スレート、石膏ボード、石材、木材、セラミックス、プラスチックなどの管状、板状、格子状、球状、ハニカム状部材あるいはこれら部材からの成形品などがあるが、塗布後に溶剤、水分などを除去するために充分乾燥することが好ましい。

【0023】本発明の組成物からの塗膜は、100℃の乾燥によって爪で擦っても容易に剥離しないかなり強固な被膜を形成できるが、シリカバインダーは100℃以上の温度で乾燥することによって、より強固な塗膜を形成することができるので必要に応じ100～300℃で乾燥もしくは低温焼成しても良い。但し、超微粒子状二酸化チタンの触媒活性は150℃以上の乾燥で徐々に低下を始め、400℃を超えると急速に低下があるので、塗膜強度の必要性に応じて適宜に乾燥温度を選択する必要があるが、いずれにしても480℃以下の乾燥もしくは低温焼成が好ましい。

【0024】本発明の塗膜が形成された基材もしくは部材は、極めて広い種々の用途に利用される。例えば高速道路の遮音部材として金属またはプラスチック製の板状または格子状のものが使用されているが、これに付着する有機物、微生物を分解除去するのに使われる。或いはセラミックのハニカムに被覆したものは硫化水素など有害物質を含む気体、又は液体を接触させることにより有害物質の分解用触媒として利用される。また、塩ビなどからなっているプラスチック化粧板に塗布するとこれを壁材に使用したとき壁面を自動浄化する機能を発揮し、病院などでは殺菌効果を持つものとして使用できる。球状のガラス、軽石、セラミックスなどに付着させたものは廃水の浄化材として利用できる。会議室などにおいては本発明の組成物を塗布乾燥させた基材からなる部材例えば灰皿や衝立などを置いておくだけでタバコの煙の分解に使うこともできる。更に、水槽の内側に塗布して防藻に使用することができる。

【0025】

【実施例】実施例において光触媒活性分解率は、本発明の組成物を以下の方法でガラス板に塗布し、被膜を形成した試験片を用い、これをアセトアルデヒドと気相接触させつつ光照射したときのアセトアルデヒドの分解割合によって測定したものである。

*

$$\text{光触媒活性分解率} (\%) = \frac{\text{初期濃度} - \text{照射後濃度}}{\text{初期濃度}} \times 100$$

【0029】各実施例で得た塗膜成形性組成面の評価を表々に示したが、表中の硬度は、下記に基準に従って表示した塗膜の強度に関する測定値である。

* 【0026】1. 試験片の調製（組成物液の塗布条件）

被塗布片：ガラス板 100×50×2t (mm)

塗布方法：マイヤーパー#3、#5

乾燥条件：100℃、1時間

【0027】2. 光触媒活性分解率測定法

(1) 気相分解反応装置

三ツ口のセバラブルフラスコを組んで横向きにセットし、内部に試験片が置けるようにする。

(2) 光源

(株) 東芝製のブラックライト 4W 2本を試験片の被膜面から約8cmのところに設置して、光量（光強度）が1mW/cm²となるようにする。

(3) 循環装置

エアーポンプを用いてフラスコ内部とサンプリング用三方コックとをタイゴンチューブで循環するように接続し、1リットル/m inで循環する。

(4) アセトアルデヒドの導入と濃度測定用検知管

試験片が置かれ、通常の空気で満たされているフラスコの三ツ口の一つにシリコーンWキャップを付けてマイクロシリンジでアセトアルデヒドを導入する。導入量は40～200ppmとなるようにする。サンプリング用の三方コックの1つにはアセトアルデヒド濃度測定用のガス検知管を設けて濃度測定が出来るようにしておく。

(5) 試験片の前処理とアセトアルデヒド分解率の測定

試験片についての光触媒活性を測定する前にアセトアルデヒドによって前処理を行った。試験片の前処理は、試験片塗膜に残存有機物が存在したときアセトアルデヒドの分解が始まる前または一緒に該有機物が分解され、導入したアセトアルデヒドの正しい分解率を測定するのが困難となるのでこの影響を最少にするために行うものである。前処理は100ppm前後のアセトアルデヒドをフラスコ内に導入し、光を照射せずに循環装置を作動させ、10分間循環後、濃度をガス検知管で測定する。その後、光源スイッチを入れて光照射開始後30分毎に最大3時間迄のアセトアルデヒド濃度を測定する。減少したアセトアルデヒドが分解されたものとして分解率を求め、分解率が85%以上に達した時点または3時間光照射した時点で試験片の前処理を完了とした。前処理を完了した試験片について前処理と同様の方法で光照射前後のアセトアルデヒド濃度の変化から下記の計算式で分解率を測定し、塗布膜の光触媒活性の評価に用いた。

【0028】

【数1】

①指触により塗膜が破壊される程度

②爪で擦ると塗膜が剥離する程度

50 ③爪で擦ると傷がつく程度

9

- ④上記③と下記⑤の中間程度
- ⑤爪による傷はつかないが爪痕が残る程度
- ⑥上記⑤と下記⑦の中間程度
- ⑦爪痕も残らない程度

また、表中の反応速度定数は、アセトアルデヒドの分解が時間に1次比例していると仮定して算出したもので、単位は $m i n^{-1}$ である。なお実施例中「部」とあるのは重量部を意味する。

【0030】 [実施例1] 平均粒径 $0.006\mu m$ の二酸化チタンの水性分散液をpH1.5に調製し、これを¹⁰ 30℃に維持しながら攪拌下に所定量のエチルシリケートを滴下添加した。チタンとシリカの割合は表1に記載

のように調節し、固体分濃度が10%となるようにした。濃度調製には水(イオン交換水)を用いた。加水分解触媒としては特に何にも添加しなかった。滴下終了後3時間30℃で攪拌反応させ、得られた液をマイヤーバー#5を用いて試験片のガラス板に $0.75\mu m$ の膜厚になるように被膜を形成した。100℃で1時間乾燥した後、塗膜の外観及び硬度及び前述の方法に従って光触媒活性を測定した。結果を表1に示す。この結果から、 SiO_2 の割合が50%を超えてなおアセトアルデヒドの分解能を有していることが判る。

【0031】

【表1】

11

12

表 1

サン ブル N _a	TiO ₂ /SiO ₂ 重量比	塗膜外 観 及び硬 度	アセトアルデヒド 初期濃度 (ppm)	光照射時間経過後のアセトアルデヒド分解率(%)				反応速度 定数 (min ⁻¹)
				30分	60分	90分	120分	
1	8.5/1.5	透明若干白化部分有り 硬度③	15.0	7.5	9.5			4.8×10^{-2}
2	8.0/2.0	透明若干白化部分有り 硬度③	6.5	7.7	9.2			4.6×10^{-2}
3	7.5/2.5	ほぼ透明 硬度④	7.3	7.3	8.5	-	9.5	3.3×10^{-2}
4	7.0/3.0	ほぼ透明 硬度⑤	7.9	5.2	8.5	10.0	10.0	3.1×10^{-2}
5	6.0/4.0	透明 硬度⑤	12.0	1	6.1	6.6	-	1.1×10^{-2}
6	5.0/5.0	透明 硬度⑥	11.1	2	7	4.0	5.7	0.4×10^{-2}

【0032】 [実施例2]

(1) 硅素化合物の加水分解液の調製

攪拌機、温度計、還流冷却器を取り付けたセバラブルフラスコにメチルアルコール223.5部、エチルシリケート4.0(エチルシリケート5量体相当品、コルコート(株)製、商品名)3.0部を仕込み、均一に攪拌して30℃に維持する。これに加水分解率が約1000%となるようにイオン交換水4.5部と60%硝酸1.5部の混合液を一括添加し、30℃のままで5時間加水分解した。この様にして調製した加水分解液の固形分濃度はSiO₂として4%であった。

【0033】 (2) TiO₂ 分散体との混合法

攪拌機、温度計、還流冷却器を取り付けたセバラブルフラスコに上記の加水分解液12.5部、イソプロピルアルコール5.8部を仕込み、均一に攪拌して30℃に維持する。これに粒径0.006μmのTiO₂分散体を所定量加えて、30℃、1時間攪拌した。得られた液のTiO₂/SiO₂比は表2に記載した通りであり、固形分濃度は10%に調節した。

【0034】 (3) 被膜形成と光活性測定

前記の混合で得られた組成物液をマイヤーバー#3を用いて試験片に塗布し、実施例1と同様に100℃で乾燥

13

し、計算上の膜厚0.45 μmの塗膜を形成した。得られた試験片について光触媒活性を測定した。結果を表2に示す。ここで使用した試験片上の膜厚は実際面からみると極めて薄い膜であり、この様な薄膜でありながら光触媒活性を示すことは実用の際にはもっと膜厚が厚くなるため実用に耐えられるものとなる。

【0035】

【表2】

サンプル No.	TiO ₂ /SiO ₂ 重量比	塗膜外観 硬度	アセトアルデヒド 初期濃度 (ppm)	光照射後のアセトアルデヒド分解率(%)				反応速度定数 (min ⁻¹)
				30分	60分	90分	120分	
7	90/10	ほぼ透明 硬度③	68	69	91			4.0×10 ⁻²
8	80/20	ほぼ透明 硬度③	78	38	68	72	78	1.6×10 ⁻²
9	70/30	ほぼ透明 硬度⑤	81	15	31	46	68	0.7×10 ⁻²

表 2

(14)

に塗布し、塗膜の乾燥条件を150℃、30分として、計算上の膜厚0.75 μmの塗膜を形成した。得られた試験片について光触媒活性を測定した。結果を表3に示す。塗膜の乾燥を高温にすると塗膜硬度が若干向上するが、アセトアルデヒド分解に対する触媒効果の低下はみられず、膜厚が厚くなった分だけ分解速度が向上している事が認められる。

【0037】

【表3】

サンプル No.	TiO ₂ /SiO ₂ 重量比	塗膜外観 硬度	アセトアルデヒド 初期濃度 (ppm)	光照射後のアセトアルデヒド分解率(%)				反応速度定数 (min ⁻¹)
				30分	60分	90分	120分	
10	90/10	若干白化 硬度③	70	74	94			4.7×10 ⁻²
11	80/20	若干白化 あり 硬度④	50	74	86			3.9×10 ⁻²
12	70/30	全体白化 硬度⑤	95	17	33	69	77	1.0×10 ⁻²

【0038】【実施例4】実施例2に於いて用いた珪素化合物の加水分解液の代わりに下記の方法で作成したシリカバインダーを用いて本発明の組成物を調製した。攪拌機、温度計、還流冷却器を取り付けたセパラブルフラ

【0036】【実施例3】実施例2で得られた総固形分濃度10%の組成物をマイヤーバー#5を用いて試験片

50

15

スコにメチルアルコール230、4部、メチルシリケート51(メチルシリケート4量体相当品、コルコート(株)製、商品名)23、4部を仕込み、均一に攪拌して30℃に維持する。これに加水分解率が約1000%となるようにイオン交換水44、7部と60%硝酸1.5部の混合液を一括添加し、30℃のままで5時間加水分解した。この様にして調製した加水分解液の固形分濃度はSiO₂として4%であった。

【0039】上記のシリカバインダーを用いて得られた*

表 4

サン ブル N _a	TiO ₂ /SiO ₂	塗膜外観 及び硬度	アルデヒド 初期濃度	光照射後のアセトアルデヒド分解率(%)					反応速度 定数 (min ⁻¹)
				30分	60分	90分	120分	150分	
13	80/20	硬度⑤	83	70	100				4.0×10 ⁻²
14	80/20 (200℃乾燥)	硬度⑤	81	63	95				4.0×10 ⁻²
15	75/25	硬度⑥	150	33	73	81	96		2.1×10 ⁻²
16	70/30	硬度⑥	76	28	66	94	100		2.0×10 ⁻²
17	60/40	硬度⑦	100	31	45	75	87		1.2×10 ⁻²
18	50/50	硬度⑦	117	26	44	62	72	81	9.1 1.1×10 ⁻²
19	40/60	硬度⑦	110	5	10	35	55	69	77 0.5×10 ⁻²

【0041】

【発明の効果】本発明の組成物は、光の照射によって有機物の酸化還元をする触媒機能を有する二酸化チタン微粉末を基材表面に強固に被覆接着する事が出来、有機物

*各種組成物液をマイヤーバー#5を用いて試験片に塗布し、実施例3と同様に150℃で30分乾燥し(但し、サンプルNo.14は200℃30分乾燥)、計算上の膜厚0.75μmの塗膜を形成した。得られた試験片について光触媒活性を測定した。結果を表4に示す。メチルシリケート51を用いた塗膜は全体的に硬度が高い傾向が認められる。

【0040】

【表4】

(10)

17

特開平8-164334

18

できる。

フロントページの続き

(72)発明者 友成 雅則
滋賀県草津市平井5丁目9の15

(72)発明者 是洞 猛
千葉県佐倉市山王1丁20の5